

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

10/532727

(43) 国際公開日
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/037022 A1

(51) 国際特許分類: A23L 2/00, 2/80, A23F 3/36

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013700

(22) 国際出願日: 2003年10月27日 (27.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-313080

2002年10月28日 (28.10.2002) JP

特願 2002-313081
2002年10月28日 (28.10.2002) JP特願 2002-339735
2002年11月22日 (22.11.2002) JP特願 2002-348796
2002年11月29日 (29.11.2002) JP特願 2002-348791
2002年11月29日 (29.11.2002) JP

特願 2003-086895 2003年3月27日 (27.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町 1丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小倉 義和 (OGURA, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都墨田区文花 2丁目 1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 大石 進 (OHISHI, Susumu) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都墨田区文花 2丁目 1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 福田 昌弘 (FUKUDA, Masahiro) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都墨田区文花 2丁目 1番

3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 高橋 宏和 (TAKAHASHI, Hirokazu) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都墨田区文花 2丁目 1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 板屋 枝里 (ITAYA, Eri) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都墨田区文花 2丁目 1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP). 小西 敦 (KONISHI, Atsushi) [JP/JP]; 〒131-8501 東京都墨田区文花 2丁目 1番3号 花王株式会社研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町 1丁目3番6号共同ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) METHOD OF REMOVING CAFFEINE FROM CAFFEINE-CONTAINING CATECHIN COMPOUND COMPOSITION

(54) 発明の名称: カフェイン含有カテキン類組成物の脱カフェイン方法

(57) Abstract: A method of selectively removing caffeine from a caffeine-containing catechin compound composition, characterized by dissolving the caffeine-containing catechin compound composition in a mixed solution comprising an organic solvent and water in a weight ratio of from 9/1 to 1/9 and bringing the solution into contact with activated carbon or with activated carbon and either acid clay or activated clay; and a bottled drink containing a decaffeinated composition obtained by the method.

(57) 要約: カフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒/水の重量比が9/1~1/9の混合溶液に溶解させ、活性炭、あるいは、活性炭及び酸性白土又は活性炭と接触させることを特徴とする、カフェイン含有カテキン類組成物から選択的にカフェインを除去する方法及びこのようにして脱カフェイン組成物を配合した容器詰飲料。

明 細 書

カフェイン含有カテキン類組成物の脱カフェイン方法

技術分野

本発明はカフェイン含有カテキン類組成物から選択的にカフェインを除去する方法、及びこの方法により得られる組成物を配合した容器詰飲料に関する。

背景技術

カテキン類はコレステロール上昇抑制作用や α -アミラーゼ活性阻害作用などを有することが知られている（例えば、特開昭60-156614号、特開平3-133928号）。カテキン類のこのような生理効果を発現させるには、成人一日あたり4～5杯のお茶を飲むことが必要である。このため、より簡便に大量のカテキン類を摂取できるよう、飲料にカテキン類を高濃度に配合する技術が望まれている。

しかし、茶葉中にはカテキン類が約15%含まれているものの、カフェイン成分も通常2～4%含まれている。カフェインは中枢神経興奮作用を示すことから、眠気抑制に使用されている反面、過剰摂取による神経過敏、吐き気、不眠などの有害作用を引き起こす原因にもなるといわれている。このため、カフェイン含有組成物から、カフェインのみを選択的に除去する方法が検討されてきた。

例えば、コーヒーの脱カフェイン方法として、120～250気圧下において、コーヒーを活性炭等のカフェイン吸着剤と接触させる方法（特開昭53-18772号）や、カフェインを含有する水溶液を活性白土又は酸性白土と接触させることにより選択的にカフェインを除去する方法（特開平6-142405号）が提案されている。

しかしながら、前者は超臨界抽出技術に関するものであり、プロセス上の設備

負荷が過大であり、工業レベルでの実施において簡易性に欠ける。また、この方法はカフェインのみを選択的に除去するのではなく、有効成分であるカテキン類組成も変化してしまうという問題がある。一方、後者の方法は、活性白土又は酸性白土を使用するだけで選択的にカフェインを除去できるが、色相が悪化する場合があるなどの問題もあった。

発明の開示

本発明の目的は、カフェイン含有カテキン類組成物中のカフェインを、カテキン類組成を著しく変化させることなく、しかも色相を悪化させずに、選択的に除去する方法を提供することにある。また、本発明の目的はこのようにして得られたカフェインが除去されたカテキン類含有組成物を用いた容器詰飲料を提供することにある。

本発明者は、カテキン類組成物に含まれるカフェインを、特定の割合の水と有機溶媒の混合溶液中に溶解させた状態で、活性炭に接触させるか、あるいは活性炭と酸性白土又は活性白土とに接触させることにより、カテキン類組成を著しく変化させることなく、しかも色相を悪化させずに、選択的にカフェインを除去できることを見出した。更にまた、かくして得られた茶抽出物は、カテキン類を含有しつつ色相及び安定性も良好であって、飲料又は飲料の原料として有用であることも見出した。

本発明は、カフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒と水の重量比が9／1～1／9の混合溶液に溶解させ、活性炭と接触させることを特徴とする、カフェイン含有カテキン類組成物から選択的にカフェインを除去する方法を提供するものである。

本発明は、カフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒／水の重量比が9／1～1／9の混合溶液に溶解させ、活性炭及び酸性白土又は活性白土と接触させることを特徴とする、カフェイン含有カテキン類組成物から選択的にカフェイン

を除去する方法を提供するものである。

また、本発明は、カフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒と水の重量比が9/1～1/9の混合溶液に溶解させ、活性炭と接触させて選択的にカフェインを除去することを特徴とする緑茶抽出物の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、カフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒／水の重量比が9/1～1/9の混合溶液に溶解させ、活性炭及び酸性白土又は活性白土と接触させて選択的にカフェインを除去することを特徴とする緑茶抽出物の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、

- (a) 非重合体カテキン類におけるガレート体の比率が45～60重量%、
- (b) 非重合体カテキン類／カフェインの重量比率が8～40、
- (c) 非重合体カテキン類／（蔗糖＋ブドウ糖）の重量比率が2～15であり、
- (d) 固形分中の食物繊維が0.5重量%以下

であるカフェイン含有茶抽出物を提供するものである。

また、本発明は、上記の方法により得られた緑茶抽出物を配合した容器詰飲料を提供するものである。

発明の実施の形態

本発明で用いるカフェイン含有カテキン類組成物は、非重合体カテキン類を1種以上含有するものである。非重合体カテキン類とは、カテキン、ガロカテキン、カテキンガレート、ガロカテキンガレート等の非エピ体カテキン類及びエピカテキン、エピガロカテキン、エピカテキンガレート、エピガロカテキンガレート等のエピ体カテキン類をあわせての総称である。

このような非重合体カテキン類を含有するカフェイン含有カテキン類組成物としては、緑茶、紅茶、烏龍茶等の茶葉から得られた抽出液が挙げられる。その他のカフェイン含有植物由来、例えばコーヒーなどのカフェインと茶抽出液の混合

物なども用いることができる。

ここで使用する茶葉は、より具体的には、Camellia属、例えばC. sinensis、C. assamica、及びやぶきた種、又はそれらの雑種等から得られる茶葉から製茶された茶葉が挙げられる。製茶された茶葉には、煎茶、番茶、玉露、てん茶、釜炒り茶等の緑茶類がある。

茶葉からカフェイン含有カテキン類組成物の抽出は、攪拌抽出等の方法により行うことができる。抽出の際、水にあらかじめアスコルビン酸ナトリウム等の有機酸又は有機酸塩類を添加しても良い。また、煮沸脱気や窒素ガス等の不活性ガスを通気して溶存酸素を除去しつつ、いわゆる非酸化的雰囲気下で抽出する方法を併用してもよい。

茶葉から抽出するかわりに、茶抽出物の濃縮物又は茶抽出物の濃縮物の精製物を水に溶解あるいは希釈して用いても、茶葉からの抽出液と茶抽出物の濃縮物又は茶抽出物の濃縮物の精製物とを併用しても良い。

ここで、茶抽出物の濃縮物とは、茶葉から熱水又は水溶性有機溶媒により抽出された抽出物を濃縮したものであり、例えば、特開昭59-219384号公報、特開平4-20589号公報、特開平5-260907号公報、特開平5-306279号公報等に記載されている方法により調製したものをいう。

茶抽出物の濃縮物としては、具体的には、市販の東京フードテクノ社製「ポリフェノン」、伊藤園社製「テアフラン」、太陽化学社製「サンフェノン」などの粗カテキン製剤を用いることもできる。

原料であるカフェイン含有カテキン類組成物としては、固形分中、非重合体カテキン類を25～90重量%、特に25～70重量%、更に25～40重量%含有する緑茶抽出物を用いるのが、非重合体カテキン類以外の呈味成分が残っているために好ましい。ここで固形分とは、カフェイン含有カテキン類組成物を乾燥固化した場合に得られるカフェイン含有カテキン類組成物の重量をいう。

前記茶抽出物の濃縮物の精製物としては、次の(1)～(3)の方法により精

製されたものが好ましい。

(1) 非重合体カテキン類を25～40重量%含有する固体の茶抽出物の濃縮物を、有機溶媒と水の重量比率が10/0～8/2の溶媒に添加し、これに水を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5に調整した後、不溶の固形分を除去し、次いで溶媒を留去することを特徴とする茶抽出物の濃縮物の精製方法。

(2) 非重合体カテキン類を25～40重量%含有する固体の茶抽出物の濃縮物を、有機溶媒と水の重量比率が10/0～8/2の溶媒に添加し、これに水を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5の範囲に調整した後、懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から溶媒を留去することを特徴とする茶抽出物の濃縮物の精製方法。

(3) 非重合体カテキン類を25～40重量%含有する茶抽出物の濃縮物を、水と有機溶媒の混合溶媒に溶解させ、これに有機溶媒を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5の範囲に調整して、沈殿物を生じせしめ、懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から溶媒を留去することを特徴とする茶抽出物の濃縮物の精製方法。

これらの(1)～(3)の精製方法で用いる茶抽出物の濃縮物としては、市販のカテキン製剤が好ましい。

まず、(1)及び(2)の精製方法について説明する。

(1)及び(2)の精製方法においては、まず当該固体の茶抽出物の濃縮物を有機溶媒と水の重量比率が10/0～8/2の溶媒に添加し懸濁させる。

このとき使用できる有機溶媒としてはエタノール、メタノール、アセトン、酢酸エチル等が挙げられる。好ましくはエタノール、メタノール、アセトン等の親水性有機溶媒、特に食品への使用を前提としていることから有機溶媒の残留を考慮しエタノールが好ましい。

使用する溶媒の有機溶媒と水の重量比率は、10/0～8/2が、固体の茶抽

出物の濃縮物の分散性の観点から、好ましい。

茶抽出物の濃縮物と溶媒との重量比率としては、5 : 95 ~ 40 ~ 60、特に10 : 90 ~ 30 : 70が、非重合体カテキン類の抽出効率の点から好ましい。

次に懸濁液に水を添加する。これにより茶抽出物の濃縮物に含まれる非重合カテキン類などの水溶性成分を固体側から水側へ固液抽出させる。懸濁液に添加する水の量は、有機溶媒と水の重量比率を9 / 1 ~ 5 / 5、好ましくは8 / 2 ~ 6 / 4に調整する量である。有機溶媒 / 水比が9 / 1を超えると固液抽出時の茶抽出物の濃縮物から水側への抽出効率が低下し好ましくない。また有機溶媒 / 水比が5 / 5未満の場合、味の改善効果が不十分となり好ましくない。ここで、最初に用いた溶媒の有機溶媒と水の重量比率が9 / 1 ~ 8 / 2の場合であっても、更に水を添加することが必要である。この水の添加により、非重合カテキン類などの水溶性成分が固液抽出され、風味の良好な茶抽出物の濃縮物の精製物が得られる。

水の添加方法は、必要量を10 ~ 30分程度の時間でゆっくり滴下するのが好ましく、また固液抽出効率を上げるために攪拌状態で滴下するのが好ましい。水の滴下終了後は10分から40分程度の熟成時間を設けると更に好ましい。

前記混合溶媒の添加、水の添加及び固液抽出時の温度は、有機溶媒を使用する為に0 ~ 60℃が良く、好ましくは10 ~ 60℃、更に好ましくは10 ~ 40℃が精製工程の管理上簡便であり好ましい。

次いで、懸濁液中の固形分を分離し、残した液相から有機溶媒を留去すれば、目的とする精製物が得られる。固液分離方法は通常の方法、例えば遠心分離や濾過などを使用することができる。また分離して得られた液相からの有機溶媒の留去方法は通常の方法が使用できるが精製物への熱負荷を極力避けるために減圧蒸留が好ましい。

次に、前記(3)の精製方法について説明する。

(3)の精製方法においては、まず茶抽出物の濃縮物を水又は水と有機溶媒と

の混合物に溶解させる。このとき使用できる有機溶媒としてはエタノール、メタノール、アセトン、酢酸エチル等が挙げられる。好ましくはエタノール、メタノール、アセトンの親水性有機溶媒、特に飲料へ使用をすることから有機溶剤の残留を考慮しエタノールが好ましい。

茶抽出物の濃縮物の溶解に用いる溶媒は、水と有機溶媒との混合物であるが水／有機溶媒の重量比率は9／1～5／5の間に調整を行う。この比率が5／5未満の場合、茶抽出物の濃縮物の溶解性が悪くなり、液液抽出の抽出効率が低下する。

次いで、茶抽出物の濃縮物の溶液に有機溶媒を徐々に添加していくことにより、茶抽出物の濃縮物溶液中に不溶成分の沈殿物を生じせしめる。ここで用いる有機溶媒としては、前記と同じものが好ましい。

茶抽出物の濃縮物溶液へ添加する有機溶媒の量は、不溶成分の沈殿物生成の点から、有機溶媒と水の重量比率を9／1～5／5の範囲に調整することが必要であり、好ましくは8／2～6／4が良い。有機溶媒／水比が9／1を超えると使用する有機溶媒量が過大になり、経済的に好ましくない。また有機溶媒／水比が5／5未満の場合、沈殿物の濾過分離性が悪くなり好ましくない。

また有機溶媒の添加方法は、必要量を10～30分程度の時間でゆっくり滴下するのが好ましく、また不溶成分の生成効率を上げるために攪拌状態で滴下するのが好ましい。水の滴下終了後は10分から40分程度の熟成時間を設けると更に好ましい。

茶抽出物の濃縮物溶液への有機溶媒の添加による不溶成分の沈殿物生成の温度は特に限定されないが有機溶媒を使用する為に0～60℃が良く、好ましくは10～60℃、更に好ましくは10～40℃が精製工程の管理上簡便であり好ましい。

懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から有機溶媒を留去すれば、目的とする精製物が得られる。固液分離方法は通常の方法、例えば遠心分離や濾過などを

使用することができる。また分離して得られた液相からの有機溶媒の留去方法は通常の方法が使用できるが、精製物への熱負荷を極力避けるために減圧蒸留が好ましい。

次に、カフェイン含有カテキン類組成物から選択的にカフェインを除去する方法について説明する。

まず、カフェイン含有カテキン類組成物を有機溶媒と水の重量比が $9/1 \sim 1/9$ の混合溶液に溶解させる。

ここで用いる有機溶媒としては、エタノール、メタノール、アセトン、酢酸エチル等が挙げられる。これらのうち、エタノール、メタノール、アセトンの親水性有機溶媒が好ましく、特に食品への使用を考慮すると、エタノールが好ましい。

本発明においては、有機溶媒／水の重量比を $9/1 \sim 1/9$ 、好ましくは $9/1 \sim 5/5$ 、より好ましくは $8/2 \sim 6/4$ の範囲に調整することが必要である。有機溶媒の割合が $9/1$ を超えるとカテキン類の抽出効率が落ちてしまい、また $1/9$ 未満では、脱カフェイン品の味の改善効果が不十分となる。

カフェイン含有カテキン類組成物を有機溶媒と水の混合溶液に溶解する方法は特に制限されず、カフェイン含有カテキン類組成物を水に溶解した後に有機溶媒を添加していくことによって有機溶媒／水の重量比を $9/1 \sim 1/9$ の範囲にしても良く、カフェイン含有カテキン類組成物を有機溶媒に懸濁させた後、徐々に水を添加して同様の比率としても良い。抽出効率の点から、水に溶解後に有機溶媒を添加していく方法が好ましい。カフェイン含有カテキン類組成物を処理する場合において、水のみでの処理ではカテキン類が活性炭、あるいは活性炭及び酸性白土又は活性白土に吸着されてしまうのに対し、有機溶媒の存在においてこの影響を排除できる。

本発明においては、有機溶媒と水の混合溶液 100 重量部に対して、カフェイン含有カテキン類組成物 10～40 重量部、特に 15～30 重量部添加して処理

するのが、カフェイン含有カテキン類組成物を効率良く処理できるので好ましい。

水又は有機溶媒の必要量の添加時間は10～30分程度の時間でゆっくり滴下するのが好ましい。また、カテキン類の抽出効率を上げるために攪拌状態で滴下するのが好ましい。水の滴下終了後は10～120分程度の熟成時間を設けると更に好ましい。

これらの処理は、10～60℃で行うことができ、特に10～50℃、更に10～40℃で行うのが好ましい。

本発明で用いる活性炭としては、一般に工業レベルで使用されているものであれば特に制限されず、例えば、ZN-50（北越炭素社製）、クラレコールGLC、クラレコールPK-D、クラレコールPW-D（クラレケミカル社製）、白鷺AW50、白鷺A、白鷺M、白鷺C（武田薬品工業社製）などの市販品を用いることができる。

活性炭の細孔容積は0.01～0.8mL/gが好ましく、特に0.1～0.7mL/gが好ましい。また、比表面積は800～1300m²/g、特に900～1200m²/gの範囲のものが好ましい。なお、これらの物性値は窒素吸着法に基づく値である。

活性炭は、有機溶媒と水の混合溶液100重量部に対して0.5～5重量部、特に0.5～3重量部添加するのが好ましい。活性炭の添加量が少なすぎると、カフェイン除去効率が悪くなり、また多すぎるとろ過工程におけるケーキ抵抗が大きくなり好ましくない。

本発明で用いる酸性白土又は活性白土は、ともに一般的な化学成分として、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO等を含有するものであるが、SiO₂/Al₂O₃比が3～12、特に4～9であるのが好ましい。またFe₂O₃を2～5重量%、CaOを0～1.5重量%、MgOを1～7重量%含有する組成のものが好ましい。

活性白土は天然に産出する酸性白土（モンモリロナイト系粘土）を硫酸などの鉱酸で処理したものであり、大きい比表面積と吸着能を有する多孔質構造をもった化合物である。酸性白土を更に、酸処理することにより比表面積が変化し、脱色能の改良及び物性が変化することが知られている。

酸性白土又は活性白土の比表面積は、酸処理の程度等により異なるが、 $50 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、pH（5%サスペンション）は2.5～8、特に3.6～7のものが好ましい。例えば、酸性白土としては、ミズカエース#600（水澤化学社製）等の市販品を用いることができる。

酸性白土又は活性白土は、有機溶媒と水の混合溶液100重量部に対して2.5～25重量部、特に2.5～15重量部添加するのが好ましい。酸性白土又は活性白土の添加量が少なすぎると、カフェイン除去効率が悪くなり、また多すぎるとろ過工程におけるケーキ抵抗が大きくなり好ましくない。

活性炭と酸性白土又は活性白土を併用する場合、活性炭と、酸性白土又は活性白土の割合は、重量比で活性炭1に対して1～10であるのが好ましく、特に、活性炭：酸性白土又は活性白土＝1：1～1：6であるのが好ましい。更に、カフェイン含有カテキン類組成物と接触させる際、活性炭と酸性白土又は活性白土は2種同時に接触させても、いずれか1種ずつ（順序は制限されず）接触させてもよい。

カフェイン含有カテキン類組成物と、活性炭あるいは活性炭及び酸性白土又は活性白土との接触処理は、バッチ式、カラムによる連続処理等のいずれの方法で行っても良い。一般には、粉末状の活性炭等を添加、攪拌し、カフェインを選択的に吸着後、ろ過操作によりカフェインを除去した濾液を得る方法、あるいは顆粒状の活性炭等を充填したカラムを用いて連続処理によりカフェインを選択的に吸着する方法が採用される。

活性炭、あるいは活性炭及び酸性白土又は活性白土と接触させた後のカテキン類組成物を含有する溶液は、系中から有機溶媒を取り除くべく減圧蒸留などの方

法を用いて留去される。また処理後のカテキン類組成物は液状でも固体状でもいずれでも良いが、固体状に調製する場合には、凍結乾燥やスプレードライなどの方法によって粉末化しても良い。

本発明により脱カフェイン処理を行った後のカテキン類組成物は、含有する非重合体カテキン類の組成が処理前と本質的に変化していないのが好ましい。処理前後の有機溶媒と水の混合溶液中の非重合体カテキン類の収率は70重量%以上が好ましく、特に80重量%以上が好ましい。従って、脱カフェイン処理後の組成物中の非重合体カテキン類含有量は、固形分中、80～95重量%、特に85～95重量%、更に90～95重量%が好ましい。

また、本発明により脱カフェイン処理を行った後のカテキン類組成物中の非重合体カテキン類は、エピガロカテキンガレート、ガロカテキンガレート、エピガロカテキン及びガロカテキンからなるガロ体と、エピカテキンガレート、カテキンガレート、エピカテキン及びカテキンからなる非ガロ体の比率が、天然の緑茶葉の組成を維持しているのが好ましい。すなわち、上記4種のガロ体総量は常に上記4種の非ガロ体総量を上回っているのが、精製物においても天然の緑茶葉の組成を維持しているという点において好ましい。

本発明による脱カフェイン処理後のカテキン類組成物中のカフェイン濃度は、非重合体カテキン類に対して、非重合体カテキン類／カフェインの重量比率（b）が7～60、更に7～50、特に8～40であるのが好ましい。

また、本発明による脱カフェイン処理後のカテキン類組成物中のカテキンガレート、エピカテキンガレート、ガロカテキンガレート及びエピガロカテキンガレートからなるガレート体の非重合体カテキン類中での割合（a）は、45重量%以上、特に45～60重量%であるのが、非重合体カテキン類の生理効果の有効性上好ましい。

脱カフェイン処理後のカテキン類組成物の非重合体カテキン類／（蔗糖＋ブドウ糖）の重量比率（c）は2～15が好ましく、2～10がより好ましく、2～

8が更に好ましく、3～7が特に好ましい。比率が1.5を超えると茶抽出物の風味上問題がある。一方比率が2未満の茶抽出物は糖の含有量が多すぎて好ましくない。

脱カフェイン処理後のカテキン類組成物の固形分中の食物繊維（d）は0.5重量%以下であり、好ましくは、0～0.3重量%が非重合体カテキン類の体内移行のし易さから好ましい。

上記の脱カフェイン処理後のカテキン類組成物を配合すれば、非重合体カテキン類濃度が高く、カフェイン濃度の低い飲料が得られる。ここで飲料としては、容器詰飲料が好ましい。

本発明の容器詰飲料は、前記特定の脱カフェイン組成物を配合した飲料であり、配合対象としては緑茶、半発酵茶及び発酵茶から選ばれた茶の抽出液；及び非茶系飲料が挙げられる。このうち、茶の抽出液に前記脱カフェイン組成物を配合した飲料が好ましく、緑茶の抽出液に脱カフェイン組成物を配合した緑茶飲料とするのが特に好ましい。半発酵茶としては烏龍茶が挙げられ、発酵茶としては紅茶が挙げられる。また非茶系飲料としては例えばソフトドリンクである炭酸飲料、果実エキス入り飲料、野菜エキス入りジュース、ニアウォーター、スポーツ飲料、ダイエット飲料などが挙げられる。

本発明の容器詰飲料中には、非重合体であって水に溶解状態にある非重合体カテキン類を、通常0.092～0.5重量%含有するが、好ましくは0.1～0.4重量%、更に好ましくは0.11～0.3重量%、特に好ましくは0.12～0.3重量%含有する。非重合体カテキン類含量がこの範囲にあると多量の非重合カテキン類を容易に摂取しやすく、強烈な苦味、渋味、強い収斂性が生じない。当該非重合体カテキン類の濃度は、前記脱カフェイン処理後の組成物の配合量によって調整することができる。

また、本発明の容器詰飲料におけるカテキンガラート、エピカテキンガラート、ガロカテキンガラート及びエピガロカテキンガラートからなるガラート体の

非重合体カテキン類中での割合（a）は、45重量%以上、特に45～60重量%であるのが、非重合体カテキン類の生理効果の有効性上好ましい。

本発明の容器詰飲料におけるカフェイン濃度は、非重合体カテキン類に対して、非重合体カテキン類／カフェインの重量比率（b）が7～60、更に7～50、特に8～40であるのが好ましい。

本発明の容器詰飲料における非重合体カテキン類／（蔗糖＋ブドウ糖）の重量比率（c）は2～15が好ましく、2～10がより好ましく、2～8が更に好ましく、3～7が特に好ましい。比率が15を超えると茶抽出物の風味上問題がある。一方比率が2未満の茶抽出物は糖の含有量が多すぎて好ましくない。

本発明の容器詰飲料における脱カフェイン処理後のカテキン類組成物の固形分中の食物繊維（d）は0.5重量%以下であり、含まれていない方が非重合体カテキン類の体内移行のし易さから好ましい。

本発明の容器詰飲料は、苦味抑制剤を配合すると飲用しやすくなり好ましい。用いる苦味抑制剤は特に限定はないが、サイクロデキストリンが好ましい。サイクロデキストリンとしては、 α －、 β －、 γ －サイクロデキストリン及び分岐 α －、 β －、 γ －サイクロデキストリンが使用できる。サイクロデキストリンは飲料中に0.01～0.5重量%、好ましくは0.01～0.3重量%含有するのがよい。

飲料のpHは、25℃で2～7、好ましくは3～7、より好ましくは5～7とするのが非重合体カテキン類の化学的安定性の点で好ましい。

本発明の容器詰飲料には、茶由来の成分にあわせて、処方上添加して良い成分として、酸化防止剤、香料、各種エステル類、有機酸類、有機酸塩類、無機酸類、無機酸塩類、無機塩類、色素類、乳化剤、保存料、調味料、甘味料、酸味料、果汁エキス類、野菜エキス類、花蜜エキス類、pH調整剤、品質安定剤などの添加剤を単独、あるいは併用して配合しても良い。

例えば甘味料としては、砂糖、ぶどう糖、果糖、異性化液糖、グリチルリチ

ン、ステビア、アスパラテーム、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖などが挙げられる。酸味料としては、天然成分から抽出した果汁類のほか、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、フマル酸、リン酸が挙げられる。飲料中に0.01～0.5重量%、好ましくは0.01～0.3重量%含有するのがよい。

無機酸類、無機酸塩類としてはリン酸、リン酸二ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウムなどが挙げられる。飲料中に0.01～0.5重量%、好ましくは0.01～0.3重量%含有するのがよい。

本発明の容器詰飲料に使用される容器は、一般の飲料と同様にポリエチレンテレフタレートを主成分とする成形容器（いわゆるPETボトル）、金属缶、金属箔やプラスチックフィルムと複合された紙容器、瓶などの通常の形態で提供することができる。ここでいう容器詰飲料とは希釈せずに飲用できるものをいう。

また本発明の容器詰飲料は、例えば、金属缶のように容器に充填後、加熱殺菌できる場合にあっては食品衛生法に定められた殺菌条件で製造される。PETボトル、紙容器のようにレトルト殺菌できないものについては、あらかじめ上記と同等の殺菌条件、例えばプレート式熱交換器などで高温短時間殺菌後、一定の温度迄冷却して容器に充填する等の方法が採用される。また無菌下で、充填された容器に別の成分を配合して充填してもよい。更に、酸性下で加熱殺菌後、無菌下でpHを中性に戻すことや、中性下で加熱殺菌後、無菌下でpHを酸性に戻すなどの操作も可能である。

また、本発明においては、前記精製法（1）～（3）により精製物は、非重合体カテキン類濃度が高く、かつ渋味や苦味が改善されており、これを配合した飲料は風味が良好であることも見出された。従って、本発明は、前記（1）～（3）の精製法、及び当該精製法により得られた精製物を配合した容器詰飲料を提供するものである。

本発明における精製物中の非重合体カテキン類の濃度は、26～55重量%、更に30～55重量%、特に30～55重量%、殊更35～55重量%が好まし

い。

精製物中の非重合体カテキン類の濃度が、25重量%未満の場合、緑茶抽出物の精製物中に含まれる他の呈味成分の影響が前面に出てしまい、これを配合した高濃度の非重合体カテキン類飲料は嫌味のある渋味を感じると共に、清涼感のない飲料になってしまい好ましくない。精製物中の非重合体カテキン類の濃度が、55重量%を超える場合、カテキン製剤の精製物の非重合体カテキン類以外の旨味の成分などをシュウ酸と共に除去し過ぎてしまうことになり、飲料配合用のカテキン製剤の精製物としては好ましくない。

本発明の精製物中の非重合体カテキン類はエピガロカテキンガレート、ガロカテキンガレート、エピガロカテキン及びガロカテキンからなるガロ体と、エピカテキンガレート、カテキンガレート、エピカテキン及びカテキンからなる非ガロ体の比率が、天然の緑茶葉の組成を維持している方が好ましい。したがって上記4種のガロ体総量は常に上記4種の非ガロ体総量を上回っているのが精製物においても天然の緑茶葉の組成を維持しているという点において好ましい。

また、本発明の精製物中のカテキンガレート、エピカテキンガレート、ガロカテキンガレート及びエピガロカテキンガレートからなるガレート体の全非重合体カテキン類中での割合が45重量%以上が、非重合体カテキン類の生理効果の有効性上好ましい。

本発明の精製方法によって得られる精製物は、非重合体カテキン類(A)とシュウ酸(B)の含有重量比 $[(B)/(A)]$ が0.002~0.035、更に0.002~0.03、特に0.0025~0.03、殊更0.0025~0.02が好ましい。精製物中のシュウ酸比率が低すぎると、旨味の成分などをシュウ酸と共に除去し過ぎてしまうことになり、飲料配合用の精製物としては好ましくない。また精製物中のシュウ酸比率が高すぎると、精製前の濃縮物で感じられたような、嫌味のある渋味を感じると共に、清涼感のない飲料になってしまい好ましくない。

本発明の精製物中のシュウ酸の濃度は、0.05～1.5重量%、更に0.05～1.0重量%、特に0.05～0.5重量%、殊更0.08～0.3重量%が好ましい。精製物中のシュウ酸の濃度が、1.5重量%を超える場合、精製物中に含まれるシュウ酸成分の味の影響が大きく、これを配合した高濃度の非重合体カテキン類飲料は刺激のある渋味を感じると共に、清涼感のない飲料になってしまい好ましくない。精製物中のシュウ酸の濃度が、0.05重量%未満の場合、精製物の非重合体カテキン類以外の旨味の成分などをシュウ酸と共に除去し過ぎてしまうことになり、飲料配合用の精製物としては好ましくない。

この精製物中の(A)非重合体カテキン類と(C)総ポリフェノール類との含有重量比 $[(A)/(C)]$ を0.83～0.96に調整した緑茶抽出物を用いると保存後の色調が良好な容器詰飲料となる。

この緑茶抽出物中の非重合体カテキン類(A)と総ポリフェノール類(C)の含有重量比 $[(A)/(C)]$ は、0.83～0.96であり、好ましくは0.83～0.94、更に好ましくは0.84～0.93、特に好ましくは0.84～0.92である。この緑茶抽出物中の総ポリフェノール類に対する非重合体カテキン類の比率が低すぎると、飲料に非重合体カテキン類以外の成分などが多く含まれてしまい、飲料保存時の色調の安定性を害し好ましくない。また緑茶抽出物中の総ポリフェノール類に対する非重合体カテキン類の比率が高すぎると、飲料の風味バランスが変化してしまい、好ましくない。

ここで総ポリフェノール類とは、酒石酸鉄法により、標準液として没食子酸エチルを用い、没食子酸の換算量として求める方法によって定量される成分のことをいう。(参考文献：「緑茶ポリフェノール」飲食料品用機能性素材有効利用技術シリーズNO.10)。一般的に非重合体カテキン類やこれの重合体などが本測定方法により捕捉される。

この緑茶抽出物中の非重合体カテキン類はエピガロカテキンガレート、ガロカテキンガレート、エピガロカテキン、ガロカテキンからなるガロ体と、エピカテ

キンガレート、カテキンガレート、エピカテキン、カテキンからなる非ガロ体の比率が、天然の緑茶葉の組成を維持している方が好ましい。したがって上記4種のガロ体総量は常に上記4種の非ガロ体総量を上回っているような精製条件で行うべきである。

また、この緑茶抽出物中のカテキンガレート、エピカテキンガレート、ガロカテキンガレート及びエピガロカテキンガレートからなるガレート体の全非重合体カテキン類中での割合が45重量%以上の方が、非重合体カテキン類の生理効果の有効性上好ましい。

この緑茶抽出物中の総ポリフェノール類（C）の濃度は、35～60重量%含有し、好ましくは35～55重量%、更に好ましくは40～55重量%がよい。この緑茶抽出物中の総ポリフェノール類の濃度が、60重量%を超える場合、緑茶抽出物中に含まれる他の呈味成分の含有量が少なくなってしまう、緑茶抽出物の風味上のバランスが崩れることがある。緑茶抽出物中の総ポリフェノール類の濃度が、35重量%未満の場合、有効成分である非重合体カテキン類の濃度が下がってしまうことになり、緑茶抽出物の飲料への配合量が多くなる。

この緑茶抽出物を配合した容器詰飲料は、前記の容器詰飲料と同様茶系飲料、非茶系飲料とすることができる。この容器詰飲料中の非重合体カテキン類濃度は前記と同様0.092～0.5重量%である。また、この容器詰飲料中のエピ体比、ガレート体比もまた前記容器詰飲料と同様であるのが好ましい。また、この容器詰飲料にも苦味抑制剤、甘味料、その他の成分を配合でき、そのpHは25℃で2～7、更に3～7、特に5～7が好ましい。

実施例

カテキン類の測定

カテキン類組成物を蒸留水で希釈し、フィルター（0.8 μ m）でろ過後、島津製作所社製、高速液体クロマトグラフ（型式SCL-10AVP）を用い、オ

クタデシル基導入液体クロマトグラフ用パッキドカラム L-カラムTM ODS (4.6 mmφ×250 mm: 財団法人 化学物質評価研究機構製) を装着し、カラム温度35℃で、A液及びB液を用いたグラジエント法により行った。移動相A液は酢酸を0.1 mol/L含有の蒸留水溶液、B液は酢酸を0.1 mol/L含有のアセトニトリル溶液とし、試料注入量は20 μL、UV検出器波長は280 nmの条件で行った。

カフェインの測定

(分析機器)

HPLC (日立製作所社製) 装置を使用。

プロッター: D-2500, デTECTクター: L-4200

ポンプ: L-7100, オートサンプラー: L-7200

カラム: Inertsil ODS-2、内径2.1 mm×長さ250 mm

(分析条件)

サンプル注入量: 10 μL, 流量: 1.0 mL/min

紫外線吸光光度計検出波長: 280 nm

溶離液A: 0.1 M酢酸水溶液, 溶離液B: 0.1 M酢酸アセトニトリル溶液

濃度勾配条件 (体積%)

時間	溶離液A	溶離液B
0分	97%	3%
5分	97%	3%
37分	80%	20%
43分	80%	20%
43.5分	0%	100%
48.5分	0%	100%
49分	97%	3%

6.2分 9.7% 3%

(カフェインのリテンションタイム)

カフェイン：27.2分

ここで求めたエリア%から標準物質により重量%を求めた。

シュウ酸の測定

日本ダイオネックス社製（形式DXAQ1110）にカラム：IonPacAS4A-SC、4×250mmを装着し、サプレッサーASRS-ULTRA（ダイオネックス社製）に接続し、リサイクルモードで行った。移動相は1.8mmol/L Na₂CO₃水溶液、1.7mmol/L NaHCO₃水溶液を、1.0ml/minで流し、試料注入量は25μLとした。検出器は電気伝導度計を使用した。

総ポリフェノール類の測定

総ポリフェノール類の測定は酒石酸鉄法により、標準液として没食子酸エチルを用い、没食子酸の換算量として求める。（参考文献：「緑茶ポリフェノール」飲食料品用機能性素材有効利用技術シリーズNO. 10）。試料5mLを酒石酸鉄標準溶液5mLで発色させ、リン酸緩衝液で25mLに定溶し、540nmで吸光度を測定し、没食子酸エチルによる検量線から総ポリフェノール量を求める。

酒石酸鉄標準液の調製：硫酸第一鉄・7水和物100mg、酒石酸ナトリウム・カリウム（ロッシェル塩）500mgを蒸留水で100mLとする。

リン酸緩衝液の調製：1/15Mリン酸水素二ナトリウム溶液と1/15Mリン酸二水素ナトリウム溶液を混合しpH7.5に調整する。

色相の評価（吸光度）

（分析機器）

UV MINI 1240（島津製作所社製）装置を使用。

分光光度計で450nmの吸光度における値を測定した。測定においては、精製後のカテキン類組成物をカテキン濃度100mg%になるようにイオン交換水で希釈し、そのサンプルを用いて吸光度を測定し、色相の指標とした。

安定性の目視評価

精製後のカテキン類組成物をカテキン濃度100mg%になるようにイオン交換水で希釈し、50mLバイアル瓶に入っている評価サンプルをイルミネーター上で内容物の状態を観察し、目視判定した。

実施例1、比較例1～2

表1に示す条件により、カフェイン含有カテキン類組成物中のカフェインの除去処理を行った。

なお、用いたカフェイン含有カテキン類組成物（ポリフェノンHG、東京フードテクノ社製）は、非重合体カテキン類含有量33.70重量%、カフェイン含有量5.5重量%、非重合体カテキン類／カフェイン＝6.1、ガレート体率50.7重量%である。

（処理方法）

（1）実施例1：

カフェイン含有カテキン類組成物（ポリフェノンHG、東京フードテクノ社製）100gを常温、250rpm攪拌条件下の95%エタノール水溶液490.9g中に懸濁させ、活性炭（クラレコールGLC、クラレケミカル社製）20gを投入後、約10分間攪拌を続けた。そして40%エタノール水溶液409.1gを10分間かけて滴下したのち、室温のまま約30分間の攪拌処理を続けた。その後、2号濾紙で活性炭及び沈殿物を濾過したのち、0.2μmメンブランフィルターによって再濾過を行った。最後にイオン交換水200gを濾過液に添加し、40℃、25Torrでエタノールを留去し、製品を得た。

（2）比較例1：

活性炭を添加しない以外は実施例1と同様に行った。

（3）比較例2：

カフェイン含有カテキン類組成物（ポリフェノンHG、東京フードテクノ社製）100gを常温、250rpm攪拌条件下の水900g中に懸濁させ、活性炭

(クラレコールGLC、クラレケミカル社製) 20 gを投入後、約20分間攪拌を続けた。その後、室温のまま約30分間の攪拌処理を続けた。次に、2号濾紙で濾過したのち、0.2 μ mメンブランフィルターによって再濾過を行った。最後に実施例1と同等の水分量になるまで、乾燥機で徐々に水分を蒸発させ、製品を得た。

表 1

	実施例	比較例	比較例
	1	1	2
カフェイン含有カテキン類組成物 (g) (ポリフェノンHG、東京フードテクノ社製)	100	100	100
エタノール (g)	630	630	0
水 (g)	270	270	900
活性炭 (g) (クラレコールGLC、クラレケミカル社製)	20	0	20
有機溶媒/水 (重量比)	70/30	70/30	0/100
エタノール除去後のカテキン量 ¹⁾ (重量%)			
GC (ガロカテキン)	6.78	6.06	7.27
EGC (エピガロカテキン)	31.6	34.0	34.2
C (カテキン)	2.10	1.92	0.98
EC (エピカテキン)	9.04	9.22	8.77
EGCg (エピガロカテキンガレート)	37.7	36.1	36.4
GCg (ガロカテキンガレート)	1.47	0.88	1.50
ECg (エピカテキンガレート)	10.6	11.0	10.2
Cg (カテキンガレート)	0.68	0.88	0.75
精製後のカテキン量/精製前のカテキン量	1.037	1.057	0.955
精製後のカフェイン濃度 ²⁾ (mg%)	17.8	30.0	18.6
精製後のカフェイン量/精製前のカフェイン量[-]	0.591	1.00	0.955
精製後の非重合体カテキン類/精製後のカフェイン[-]	10.7	6.4	9.4
処理後の非重合体カテキン類中における ガレート体率 (重量%)	50.3	49.1	48.0
吸光度 (-)	0.052	0.107	0.163
精製品の評価	呈味が良好で、精製物の色相も良い	カフェインが除去されない	呈味問題ないが、精製物の色相悪化

1) ポリフェノンHG製剤の非重合体カテキン類組成

GC (ガロカテキン) 6.39%、EGC (エピガロカテキン) 29.42%、C (カテキン) 2.16%、EC (エピカテキン) 10.3%、EGCg (エピガロカテキンガレート) 37.13%、GCg (ガロカテキンガレート) 1.93%、ECg (エピカテキンガレート) 11.89%、Cg (カテキンガレート) 0.79%、ガレート体率51.73%、ガロ体率74.88%

2) ポリフェノンHG水溶液中のカフェイン量は30.1mg/100g=30.1mg%
精製後の水分量基準におけるカフェイン濃度

表1の結果から明らかなように、本発明によりカフェイン含有カテキン類組成物を処理することにより、カテキン類組成を維持したまま、カフェインを選択的に除去し、色相を改良させたカテキン類組成物を得ることができる。

実施例2～3、比較例3～4

表2に示す条件により、カフェイン含有カテキン類組成物中のカフェインの除去処理を行った。

なお、用いたカフェイン含有カテキン類組成物（ポリフェノンHG、東京フードテクノ社製）は、非重合体カテキン類含有量33.70重量%、カフェイン含有量5.5重量%、非重合体カテキン類／カフェイン＝6.1、ガレート体率50.7重量%である。

（実施例2 処理方法）

カフェイン含有カテキン類組成物（ポリフェノンHG、東京フードテクノ社製）100gを常温、250rpm攪拌条件下の95%エタノール水溶液490.9g中に懸濁させ、活性炭（クラレコールGLC、クラレケミカル社製）20gと酸性白土（ミズカエース#600、水澤化学社製）100gを投入後、約10分間攪拌を続けた。そして40%エタノール水溶液409.1gを10分間かけて滴下したのち、室温のまま約30分間の攪拌処理を続けた。その後、2号濾紙で活性炭及び沈殿物を濾過したのち、0.2μmメンブランフィルターによって再濾過を行った。最後にイオン交換水200gを濾過液に添加し、40℃、25Torrでエタノールを留去し、製品を得た。

（実施例3 処理方法）

カフェイン含有カテキン類組成物（ポリフェノンHG、東京フードテクノ社製）300gを常温、250rpm攪拌条件下の47.5%エタノール水溶液630g中に懸濁させ20分間溶解後、95%エタノール水溶液570gを20分間かけて滴下した。次に、酸性白土（ミズカエース#600、水澤化学社製）30gを投入後、2時間攪拌を続けた。その後、2号濾紙で酸性白土及び沈殿物を濾過し

た。次に、濾液に活性炭（クラレコールGLC、クラレケミカル社製）30 gを添加し2時間攪拌した。その後2号濾紙で活性炭を濾過し、0.2 μ mメンブランフィルターによって再濾過を行った。最後にイオン交換水230 gを濾過液に添加し、40℃、25 Torrでエタノールを留去し、製品を得た。

（比較例3 処理方法）

カフェイン含有カテキン類組成物（ポリフェノンHG、東京フードテクノ社製）100 gを常温、250 rpm攪拌条件下の水900 g中に懸濁させ、酸性白土（ミズカエース#600、水澤化学社製）100 gを投入後、約20分間攪拌を続けた。その後、室温のまま約30分間の攪拌処理を続けた。次に、2号濾紙で濾過したのち、0.2 μ mメンブランフィルターによって再濾過を行った。最後に実施例2と同等の水分量になるまで、乾燥機で徐々に水分を蒸発させ、製品を得た。

（比較例4 処理方法）

カフェイン含有カテキン類組成物（ポリフェノンHG、東京フードテクノ社製）100 gを常温、250 rpm攪拌条件下の水900 g中に懸濁させ、活性炭（クラレコールGLC、クラレケミカル社製）20 gと酸性白土（ミズカエース#600、水澤化学社製）100 gを投入後、約20分間攪拌を続けた。その後、室温のまま約30分間の攪拌処理を続けた。次に、2号濾紙で濾過したのち、0.2 μ mメンブランフィルターによって再濾過を行った。最後に実施例2と同等の水分量になるまで、乾燥機で徐々に水分を蒸発させ、製品を得た。

表 2

	実施例 2	実施例 3	比較例 3	比較例 4
カフェイン含有カテキン類組成物 (g) (ポリフェノンHG、東京フードテクノ社製)	100	300	100	100
エタノール (g)	630	825.8	0	0
水 (g)	270	374.2	900	900
活性炭 (g) (クラレコークスGLC、クラレケミカル社製)	20	30	0	20
酸性白土 (g) (ミズカエース#600、水澤化学社製)	100	30	100	100
有機溶媒/水 (重量比)	70/30	71/29	0/100	0/100
処理後の非重合体カテキン類 (重量%) ¹⁾				
GC (ガロカテキン)	6.81	7.21	6.75	7.42
EGC (エビガロカテキン)	32.08	29.74	31.75	34.72
C (カテキン)	2.09	1.36	0.22	2.02
EC (エビカテキン)	8.96	9.38	9.64	8.24
EGCG (エビガロカテキンガラート)	37.12	37.76	35.93	35.86
GCg (ガロカテキンガラート)	1.39	1.80	1.39	1.47
ECg (エビカテキンガラート)	10.78	11.31	11.34	9.61
Cg (カテキンガラート)	0.75	0.45	0.94	0.66
処理後の非重合体カテキン類/カフェイン (重量比)	38.8	8.8	23.6	42.6
処理後のカフェイン量 ²⁾ (mg/100mL)	4.8	18.1	8.2	4.3
処理後の非重合体カテキン類中におけるガラート比率 (重量%)	50.0	51.3	49.6	47.6
処理後の非重合体カテキン類中におけるガロ比率 (重量%)	77.4	76.5	75.8	79.5
吸光度 (-)	0.044	0.073	0.535	0.270
精製品の評価	カフェインが低減され、色相も良い安定性良好	カフェインが低減され、色相も良い安定性良好	色相悪化沈殿物発生	色相悪化沈殿物発生

- 1) ポリフェノンHG製剤の非重合体カテキン類組成
 GC (ガロカテキン) 6.39%、EGC (エビガロカテキン) 29.42%、C (カテキン) 2.16%、EC (エビカテキン) 10.3%、
 EGCg (エビガロカテキンガラート) 37.13%、GCg (ガロカテキンガラート) 1.93%、ECg (エビカテキンガラート) 1.89%、
 Cg (カテキンガラート) 0.79%、ガラート比率51.73%、ガロ比率74.88%
 2) ポリフェノンHGを水に希釈したときのカフェイン量は30.1mg/100mL

表2の結果から明らかなように、本発明によりカフェイン含有カテキン類組成物を処理することにより、カテキン類組成を維持したまま、カフェインを選択的に除去し、色相を改良させたカテキン類組成物を得ることができる。

実施例 4

カフェイン含有カテキン類組成物（ポリフェノンHG、東京フードテクノ社製：非重合体カテキン類含有量33.70重量%、カフェイン含有量5.5重量%、非重合体カテキン類／カフェイン＝6.1、ガレート体率50.7重量%）12.8kgを脱イオン水13.44kgに溶解する。次に95%エタノール13.44kgを加え混合攪拌処理を施した。次に同じく95%エタノールを22kg/hrの滴下速度で混合し抽出処理を行った。30分間の抽出後得られた抽出液6.4kgに酸性白土を2kg添加し白土処理を行った。白土処理後、濾過により固液分離を行った。このようにして得られた白土処理濾液に活性炭1kgを加えて活性炭処理を行った。活性炭処理後、濾過を施して濾液を回収した。得られた濾液を濃縮しエタノールを除去した後に脱イオン水で固形分濃度を調整して所定の製品を得た。

表 3

カフェイン含有茶抽出物の分析値

非重合体カテキン類中のガレート体比率	重量%	53.68
非重合体カテキン類／カフェイン	—	10.31
非重合体カテキン類／（蔗糖＋ブドウ糖）	—	4.76
製品固形分中の食物繊維	重量%	0.50
吸光度	—	0.082

＊）蔗糖、ブドウ糖（HPLC法）及び食物繊維（酵素重量法）は日本食品分析センターにおける分析値（日本食品分析センター、主要分析項目料金表、平成12年5月版中に記載）

実施例 5～7

実施例1～3で得た緑茶抽出物の精製品を用いて表4に示す容器詰飲料を製造

した。

表 4

		実施例		
		5	6	7
緑茶抽出物の精製品 ^{*1)}	(g)	5. 2 5		
緑茶抽出物の精製品 ^{*2)}	(g)		5. 3 6	
緑茶抽出物の精製品 ^{*3)}	(g)			6. 2 7
β-サイクロデキストリン	(g)	2. 8	2. 8	2. 8
アスコルビン酸ナトリウム	(g)	1. 0	1. 0	1. 0
重曹	(g)	適量	適量	適量
市販飲料水 ^{*4)}	(g)	バランス	バランス	バランス
全重量	(g)	1 0 0 0	1 0 0 0	1 0 0 0
pH		6. 2	6. 2	6. 2
後処理温度	(°C)	1 3 9	1 3 9	1 3 9
後処理時間	(分)	8	8	8
飲料中の非重合体カテキン類総量	重量%	0. 1	0. 1	0. 1
飲料中のカフェイン量	重量%	0. 0 0 9 3	0. 0 0 2 6	0. 0 1 2
飲料中の非重合体カテキン類中に おけるガレート比率	重量%	5 0. 3	5 0. 0	5 1. 3
飲料中の非重合体カテキン類/カ フェイン	[-]	1 0. 7	3 8. 8	8. 8
飲料の色調安定性 ^{*5)}		良好	非常に良好	良好

* 1) 実施例 1 で得た緑茶抽出物の精製品、* 2) 実施例 2 で得た緑茶抽出物の精製品、

* 3) 実施例 3 で得た緑茶抽出物の精製品、

* 4) 市販飲料水 表示 カルシウム含有量 7. 1 mg/1.0 0 mL、マグネシウム含有量 2. 4 mg/1 0 0 mL、

ナトリウム含有量 4. 7 mg/1 0 0 mL

* 5) 後処理済の容器詰飲料を 5 5 °C にて一週間放置し、その間の外観の変化を観察した。

実施例 8 ～ 11、比較例 5 ～ 6

表 5 に示すように有機溶媒／水比を変化させることによって、固液抽出により市販のカテキン製剤の精製を行った。すなわち、有機溶媒としてエタノール又はアセトンを用い、これと水との混合溶媒にカテキン製剤を添加し、次いで表 5 に示すような有機溶媒／水比となるように水を加えた後、攪拌後濾過して固形分を除去した。更に減圧下有機溶媒を留去した。

表 5

		実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
		8	9	10	11	5	6
懸濁させるポリフェノンHC ²⁾ 量	g	10	10	10	10	10	10
懸濁時のエタノール量	g	100		80	95	60	100
懸濁時のアセトン量	g		100				
懸濁時の水量	g			20	5	40	
懸濁時の合計量	g	110	110	110	110	110	110
固液抽出の為の添加水量	g	42.9	42.9	60	5.6	20	150
固液抽出時の有機溶媒/水比	—	70/30	70/30	50/50	90/10	50/50	40/60
精製後のシュウ酸/非重合体カテキン類比	—	0.011	0.005	0.031	0.007	0.037	0.060
精製後の固形分中の非重合体カテキン類濃度	重量%	37	37	34	42	34	—
精製後の固形分中の非重合体カテキン類に占めるガレート体比率	重量%	55.36	54.71	55.64	53.77	51.17	—
非重合体カテキン類0.1重量%溶解系風味評価 ¹⁾		問題なし	問題なし	わずかにエグ味を感じる	問題なし	エグ味が感じられる	エグ味が強い

1) 精製後のカテキン製剤をイオン交換水に非重合体カテキン類濃度で0.1重量%になるように添加し、3人の味覚パネラーによって評価を実施。

2) 緑茶抽出物の濃縮物

ポリフェノンHG (東京フードテクノ製)

非重合体カテキン類含有量33.70重量%、シュウ酸含有量2.03重量%

シュウ酸/非重合体カテキン類=0.060

精製の結果、シュウ酸/非重合体カテキン類比を0.01程度にすることでカテキン製剤中に存在する呈味成分の影響を感じることがなくなり風味上、良好な結果が得られることが判った。また固液抽出時の有機溶媒/水比5/5では、懸濁時の有機溶媒/水比により精製物の呈味に違いが現れることも判った。

実施例12～15、比較例7

表6に示すように液液抽出時の有機溶媒/水比を変化させることによって、生成される不溶成分量を調整することにより市販のカテキン製剤の精製を行った。すなわち、市販のカテキン製剤を水とエタノールの混合溶媒に溶解した後、エタノールを添加してエタノールと水の比を表1記載の比に調整して沈澱物を生じさせ、固形物を濾過して除去し、次いでエタノールを減圧留去した。

表 6

		実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
		12	13	14	15	7
溶解させるポリフェノンHG ²⁾ 量	g	10	10	10	10	10
溶解時のエタノール量	g	60	40	30	50	0
溶解時の水量	g	40	60	70	50	100
溶解時の合計量	g	100	100	100	100	100
液液抽出のエタノール添加量	g	33.3	100	133.3	150.0	233.3
液液抽出時の有機溶媒／水比	—	70/30	70/30	70/30	80/20	70/30
精製後のシユウ酸／非重合体カテキン類比	—	0.0016	0.0022	0.0025	0.0014	0.0377
精製後の固形分中の非重合体カテキン類濃度	重量%	37	37	37	39	37
精製後の固形分中の非重合体カテキン類に占めるガレート体比率	重量%	56.77	56.65	56.14	56.80	56.26
非重合体カテキン類0.1重量%溶解系風味評価 ¹⁾		問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	エグ味が感じられる

1) 精製後のカテキン製剤をイオン交換水に非重合体カテキン類濃度で0.1重量%になるように添加し、3人の味覚パネラーによって評価を実施。

2) 緑茶抽出物の濃縮物

ポリフェノンHG (東京フードテクノ製)

非重合体カテキン類含有量33.70重量%、シュウ酸含有量2.03重量%

シュウ酸/非重合体カテキン類=0.060

液液抽出時のエタノール/水比を70/30とすることによって、精製後のシュウ酸/非重合体カテキン比は極めて低くなり、従来のカテキン類にあったエグ味が感じられなくなることがわかった。またカテキン製剤の溶解時に水100%に溶解するよりもエタノール水溶液への溶解によって、精製効率が高くなることが判明した。

実施例16～17、比較例8～9

表7に示す成分を混合して、所定の後処理を行い、容器詰飲料を製造した。

表 7

		実施例			比較例		
		16	17	18	9	10	11
緑茶抽出物 ⁽⁴¹⁾	(g)	3.13					
緑茶抽出物 ⁽⁴²⁾	(g)		3.10				
緑茶抽出液の濃縮物 ⁽⁴³⁾	(g)			0.5	3.5		
製剤中の非重合体カテキン類と総ポリフェノール類量の比率 (注)	(-)	0.85	0.91	0.81	0.81		
緑茶抽出液の乾燥物 ⁽⁴⁴⁾	(g)	1.0	1.0	1.0	1.0		
β-サイクロデキストリン	(g)	2.8	2.8	2.8	2.8		
アスコルビン酸ナトリウム	(g)	1.0	1.0	1.0	1.0		
重曹	(g)	適量	適量	適量	適量		
市販飲料水 ⁽⁴⁵⁾	(g)	バランス	バランス	バランス	バランス		
全重量	(g)	1000	1000	1000	1000		
pH		6.2	6.2	6.2	6.2		
後処理温度	(℃)	139	139	139	139		
後処理時間	(分)	8	8	8	8		
飲料中の非重合体カテキン類総量	重量%	0.152	0.148	0.05	0.151		
飲料中の総ポリフェノール類総量	重量%	0.189	0.167	0.062	0.187		
飲料の色調安定性 ⁽⁴⁶⁾		良好	良好	良好	黒ずむ		

(* 1) 緑茶抽出物

ポリフェノンHG (東京フードテクノ製) 100 gを38重量%エタノール420 gに分散させる。次に92.5%エタノール水溶液540 gを10分で滴下した。その後、攪拌しつつ30分熟成した。熟成後、2号ろ紙にて荒濾過後、0.2 μ mメッシュを持つろ紙で濾過し残存していた不溶分を取り除いた。ここで得た濾過液に水200 mLを加え、減圧濃縮後、凍結乾燥を施した。

得られた緑茶抽出物 非重合体カテキン類含有量38重量%、総ポリフェノール含有量44.7重量%、非重合体カテキン類/総ポリフェノール類=0.85

(* 2) 緑茶抽出物

ポリフェノンHG (東京フードテクノ製) 100 gを99.5重量%エタノール630 gに分散させる。水270 gを10分で滴下した。その後、攪拌しつつ30分熟成した。熟成後、2号ろ紙にて荒濾過後、0.2 μ mメッシュを持つろ紙で濾過し残存していた不溶分を取り除いた。ここで得た濾過液に水200 mLを加え、減圧濃縮後、凍結乾燥を施した。

得られた緑茶抽出物 非重合体カテキン類含有量37重量%、総ポリフェノール含有量40.6重量%、非重合体カテキン類/総ポリフェノール=0.91

(* 3) 緑茶抽出物

ポリフェノンHG (東京フードテクノ製)

非重合体カテキン類含有量33.70重量%、総ポリフェノール類含有量41.6%、非重合体カテキン類/総ポリフェノール類=0.81

(* 4) 緑茶抽出液の凍結乾燥品

80℃に加温した1000 gの湯中に煎茶葉を40 g加え、穏やかに攪拌しながら5分間抽出を行った。抽出後二枚重ねの2号ろ紙にて濾過を行い、濾過液は速やかに室温まで冷却した。この抽出液を凍結乾燥した。

得られた緑茶抽出液の凍結乾燥品 非重合体カテキン類含有量33重量%、総ポリフェノール類含有量41重量%

(＊５)市販飲用水 表示 カルシウム含有量 7. 1 mg/100 mL、マグネシウム含有量 2. 4 mg/100 mL、ナトリウム含有量 4. 7 mg/100 mL

(＊６)後処理済の容器詰飲料を 55℃にて一週間放置し、その間の外観の変化を観察した。

容器詰飲料の 55℃保存試験の結果、実施例 16～17 の飲料は非重合体カテキン類を高濃度で配合しているにもかかわらず、保存後に色調の変化がなく、安定であることがわかる。

これに対して比較例 8 においては非重合体カテキン類の含有量が低いために、特に問題は生じないものの、比較例 9 では経日とともに黒ずんだ外観となってしまった。

請求の範囲

1. カフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒と水の重量比が9/1～1/9の混合溶液に溶解させ、活性炭と接触させることを特徴とする、カフェイン含有カテキン類組成物から選択的にカフェインを除去する方法。

2. カフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒/水の重量比が9/1～1/9の混合溶液に溶解させ、活性炭及び酸性白土又は活性白土と接触させることを特徴とする、カフェイン含有カテキン類組成物から選択的にカフェインを除去する方法。

3. カフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒と水の重量比が9/1～1/9の混合溶液に溶解させ、活性炭と接触させて選択的にカフェインを除去することを特徴とする緑茶抽出物の製造方法。

4. カフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒/水の重量比が9/1～1/9の混合溶液に溶解させ、活性炭及び酸性白土又は活性白土と接触させて選択的にカフェインを除去することを特徴とする緑茶抽出物の製造方法。

5. 前記カフェイン含有カテキン類組成物が、茶抽出液、茶抽出物の濃縮物又は茶抽出物の濃縮物の精製物である請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

6. 前記カフェイン含有カテキン類組成物が、固形分中、非重合体カテキン類を25～90重量%含有する組成物である請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

7. 前記カフェイン含有カテキン類組成物が、非重合体カテキン類を25～45重量%含有する固体の茶抽出物の濃縮物を、有機溶媒と水の重量比率が10/0～8/2の溶媒に添加し、これに水を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5に調整した後、不溶の固形分を除去し、次いで溶媒を留去することにより精製されたものである請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

8. 前記カフェイン含有カテキン類組成物が、非重合体カテキン類を25～

40重量%含有する固体の茶抽出物の濃縮物を、有機溶媒と水の重量比率が10/0～8/2の溶媒に添加し、これに水を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5の範囲に調整した後、懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から溶媒を留去することにより精製されたものである請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

9. 前記カフェイン含有カテキン類組成物が、非重合体カテキン類を25～40重量%含有する固体の茶抽出物の濃縮物を、水と有機溶媒の混合溶媒に溶解させ、これに有機溶媒を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5の範囲に調整して、沈殿物を生じせしめ、懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から有機溶媒を留去することにより精製されたものである請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

10. 得られる緑茶抽出物中の非重合体カテキン類/カフェインの重量比率が7～60である請求項3又は4記載の方法。

11. (a) 非重合体カテキン類におけるガレート体の比率が45～60重量%、

(b) 非重合体カテキン類/カフェインの重量比率が8～40、

(c) 非重合体カテキン類/(蔗糖+ブドウ糖)の重量比率が2～15であり、

(d) 固形分中の食物繊維が0.5重量%以下

であるカフェイン含有茶抽出物。

12. 請求項3又は4記載の方法により得られる緑茶抽出物を配合した容器詰飲料。

13. 非重合体カテキン類を0.092～0.5重量%含有し、非重合体カテキン類/カフェインの重量比率が7～60である請求項12記載の容器詰飲料。

14. 非重合体カテキン類を0.092～0.5重量%含有し、(a) 非重合体カテキン類におけるガレート体の比率が45～60重量%、

(b) 非重合体カテキン類/カフェインの重量比率が8～40、

(c) 非重合体カテキン類／(蔗糖+ブドウ糖)の重量比率が2～15であり、
(d) 固形分中の食物繊維が0.5重量%以下である請求項12記載の容器詰飲料。

15. 非重合体カテキン類を25～40重量%含有する固体の茶抽出物の濃縮物を、有機溶媒と水の重量比率が10/0～8/2の溶媒に添加し、これに水を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5に調整した後、不溶の固形分を除去し、次いで溶媒を留去することを特徴とする茶抽出物の濃縮物の精製方法。

16. 非重合体カテキン類を25～40重量%含有する固体の茶抽出物の濃縮物を、有機溶媒と水の重量比率が10/0～8/2の溶媒に添加し、これに水を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5の範囲に調整した後、懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から溶媒を留去することを特徴とする茶抽出物の濃縮物の精製方法。

17. 非重合体カテキン類を25～40重量%含有する固体の茶抽出物の濃縮物を、水と有機溶媒の混合溶媒に溶解させ、これに有機溶媒を加えることにより有機溶媒と水の重量比率を9/1～5/5の範囲に調整して、沈殿物を生じせしめ、懸濁液中の固形分を分離し、残った液相から有機溶媒を留去することを特徴とする茶抽出物の濃縮物の精製方法。

18. 精製後の茶抽出物の濃縮物における(A)非重合体カテキン類と(B)シュウ酸の含有重量比[(B)/(A)]が、0.002～0.035である請求項15～17のいずれか1項記載の精製方法。

19. 有機溶媒が、親水性有機溶媒である請求項15～18のいずれか1項記載の精製方法。

20. (A)非重合体カテキン類と(B)総ポリフェノール類との含有重量比[(A)/(B)]が0.83～0.96である緑茶抽出物。

21. 請求項20の緑茶抽出物を配合した飲料であって、飲料中の非重合体カ

テキン類濃度が0.092～0.5重量%である容器詰飲料。